УДК 576.895.7

РЕПЕЛЛЕНТНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ЭФИРОВ ФТАЛЕВОЙ И БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТ ДЛЯ КОМАРОВ И БЛОХ

О. В. Викторов-Набоков, Л. Г. Коваленко, Е. М. Скрыник, Л. И. Шолудченко

(Киевский государственный университет)

В ряду мероприятий по борьбе с кровососущими членистоногими важное место занимает разработка надежных средств индивидуальной защиты, среди которых ведущую роль играют репелленты. Поэтому изучение отпугивающих свойств различных классов и групп химических соединений с целью поиска новых эффективных репеллентов имеет большое практическое значение.

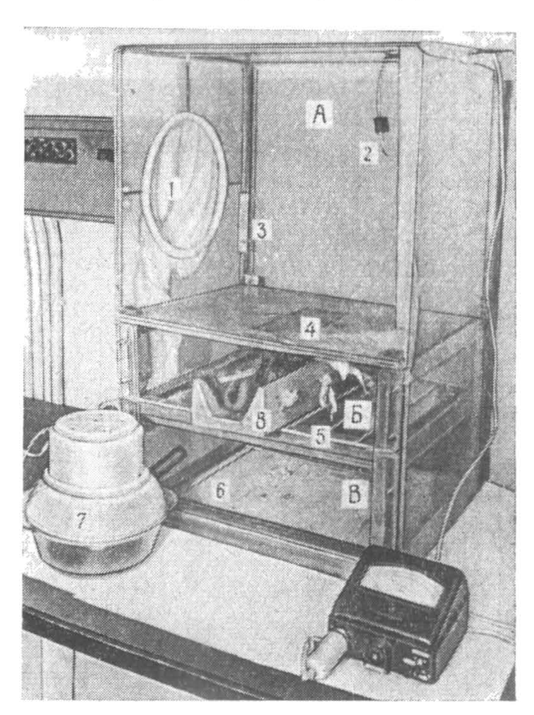
Большинство вошедших в практику репеллентов представляют собой сложные эфиры или амиды некоторых кислот (Детье, 1959; Золотарев, Калакутская, 1960; Кост, Феддер, Калакутская, Буринова, Золотарев, 1960; Золотарев, Батаев, Девятова, 1961; Сафьянова, 1963). Таковы широко известные диметилфталат (ДМФ), диэтилтолуамид (ДЭТА), бензоилгексаметиленимин (бензимин) и ряд других (Gilbert, Gouck, Smith, 1955; Золотарев, Батаев, Девятова, 1961). Известно также, что хорошими отпугивающими свойствами обладают некоторые производные бензойной и янтарной кислот (Johnson, Shinner, Maibach, Pairson, 1967; Gabbe, 1954). Нами было проведено изучение репеллентных свойств серии производных бензойной и фталевой кислот, в т. ч. аминоэфиров, которые еще не испытывались как репелленты.

Материал и методика. Все испытанные нами вещества были получены путем поэтапного синтеза. При этом замещенные аминобензойные кислоты и их эфиры получали по методикам, описанным Куминг (Cumming, 1906), а аминоэфиры фталевой кислоты — по методике Хироюки и Рехэй (1961). Амидоэфиры фталевой кислоты синтезированы на основе разработанного нами метода. Из монометилфталата, полученного из фталевого ангидрида, путем обработки хлористым тионилом получали хлорангидрид, который затем обрабатывали соответствующим амином с целью получения конечного продукта — амидоэфира фталевой кислоты. Реакцию проводили без выделения промежуточных продуктов.

Репеллентные свойства изучали в лабораторных условиях с применением ольфактометра 0—33 (Потапов, 1968) и ольфактометрической камеры для испытания репеллентов (ОК—1) (рисунок) оригинальной конструкции, где в качестве привлекающего фактора использовали морских свинок, а испытываемые вещества в спиртовых растворах наносили на фильтровальную бумагу, служившую барьером между животным и насекомыми. В ольфактометре 0—33 репелленты испытывали на блохах *Xenopsylla cheopis*, а в ольфактометрической камере — на комарах *Aedes aegypti*.

Методика испытаний репеллентов в ольфактометрической камере состояла в следующем. В отсек «А» выпускали 300—400 еще не питавшихся кровью самок комаров и давали им некоторое время (1—2 суток) для адаптации к новым условиям. Затем в отсек «Б» в специальном станке (8) помещали морскую свинку. Благодаря конвекционным токам, создающимся внутри камеры, запах от свинки через отверстие 4 прони-

кал в отсек «А», привлекая насекомых. Голодные самки, стремясь проникнуть к источнику запаха, стали садиться непосредственно на сетку. Это дало возможность в течение определенного отрезка времени подсчитать количество привлеченных самок и определить их активность (контрольный опыт). Затем в пространстве между сеткой и станком, в котором находилась свинка, помещали пропитанные растворами испытуемых веществ полоски фильтровальной бумаги размером 5×14 *см* и через 10—15 мин. подсчитывали количество комаров на сетке. Такая процедура повторялась для каждого вещества трижды, что обеспечивало получение достаточно достоверных результатов учета. Острота действия репеллента оценивалась по разнице числа севших на сетку самок комаров в контрольном опыте и при испытании. В процессе работы испытуемые репелленты сравнивали с эталоном. С этой целью учеты на веществах чередовали с учетами на эталоне и результат оценивали по разнице между ними.



Ольфактометрическая камера для испытаний репеллентов:

1 — марлевый рукав, 2 — датчик электротермометра, 3 — термометр, 4 — прямоугольное отверстие, 5 — проволочная решетка, 6 — нагревательные элементы, 7 — ионизатор, 8 — станок с морской свинкой.

Конструкция прибора позволяет испытывать не только дистантную, но также и контактную эффективность репеллентов на проницаемых материальных поверхностях. Для этого сетку (4) заменяли съемными кусочками марли или другой легкой материи, импрегнированной испытуемыми веществами. Предлагаемая нами ольфактометрическая камера была опробована при испытаниях большой серии препаратов на лабораторной культуре комаров. *Ae. aegypti*. При этом оказалось возможным испытывать по 4—5 препаратов ежедневно без замены насекомых. Таким образом, описанная выше методика может быть использована в качестве экспрессной для определения остроты репеллентного действия синтезируемых веществ.

Эффективность испытываемых препаратов оценивали коэффициентом отпугивающего действия (КОД). Испытание препаратов проводили в присутствии эталонного репеллента — диметилфталата, КОД которого принимали равным 100%. В первый день испытаний этот показатель характеризовал вещества по остроте отпугивающего действия, а в последующий период — по относительной стойкости. Результаты испытаний представлены в таблице 1 и 2.

Обсуждение результатов. Проведенная нами работа показала, что эффективность отпугивания полученных препаратов зависит от состояния и положения аминогруппы в бензольном кольце и от радикала эфирной группы ($R=CH_3$, S_2H_5, C_4H_9). Из табл. 1 видно, что из ряда аминоэфиров бензойных кислот (1—12) эффективными по остроте

Таблица 1

Коэффициент отпугивающего действия (КОД) аминоэфиров бензойной и фталевой кислот

Формула аминоэфира	№ соединения	R	Концентрация раствора, %: 40	20	10	5	40
			КОД для блох				КОД для комаров
$n{-}C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{COOR}{NH_2}$	1	CH_3	40	7	—18	37	73
	2	C_2H_5	—	0	24	41	140
	3	C_4H_9	—24	0	—25	0	49
$n{-}C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{COOR}{N(CH_3)_2}$	4	CH_3	—	100	88	—	96
	5	C_2H_5	100	100	87	113	66
	6	C_4H_9	98	71	78	140	66
$m{-}C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{COOR}{NH_2}$	7	CH_3	31	31	23	17	130
	8	C_2H_5	93	91	95	—	116
	9	C_4H_9	51	44	54	—	64
$m{-}C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{COOR}{N(CH_3)_2}$	10	CH_3	101	100	109	384	80
	11	C_2H_5	102	100	102	97	85
	12	C_4H_9	87	81	64	81	34
$4{-}NH_2{-}C_6H_3(COOR)_2$	13	CH_3	0	—10	25	70	30
	14	C_2H_5	70	51	52	36	63
$4{-}N(CH_3)_2{-}C_6H_3(COOR)_2$	15	CH_3	34	0	6	—	0
	16	C_2H_5	7	0	0	0	65

Таблица 2

Коэффициент отпугивающего действия (КОД) амидоэфиров фталевой кислоты (%)

№ соединения	Формула амидоэфира	Концентрация раствора, %: 40	20	10	5	40
		КОД для блох				КОД для комаров
1	$C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CONHCH_3}{COOCH_3}$	33	27	58	41	75
2	$C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CON(CH_3)_2}{COOCH_3}$	20	0	11	0	40
3	$C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CONH{-}CH\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}}{COOCH_3}$	95	90	117	—	96
4	$C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CON(C_2H_5)_2}{COOCH_3}$	70	31	6	4	90
5	$C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CO{-}N{<}C_5H_{10}}{COOCH_3}$	5	13	0	10	35

отпугивающего действия для комаров (КОД>100%) оказались незамещенные пара- и мета-аминоэтиловые (2,8) и мета-аминометиловый (7) эфиры. Введение бутилового радикала вместо этилового или метилового снижает действие соответствующих аминоэфиров. Для блох оказались эффективными замещенные аминоэфиры: пара- и мета-N_1N-диметиламинометиловый и этиловый эфиры бензойной кислоты (4, 5, 10, 11). При этом разбавленные растворы (5,10%) некоторых соединений (5, 6, 10) действовали активнее, чем более концентрированные. Соответствующие бутиловые эфиры не проявили репеллентной активности. Аминоэфиры фталевой кислоты (13, 14, 15, 16) оказались не эффективны ни для блох, ни для комаров.

Из ряда амидоэфиров фталевой кислоты (табл. 2) диэтиламидмонометилфталат (4) и изопропиламидмонометилфталат (3) близки по своему действию к диметилфталату, а все другие уступают ему.

Таким образом, в результате сравнительного изучения репеллентных свойств синтезированных нами некоторых производных фталевой и бензойной кислот можно сделать следующие заключения. Амидоэфиры фталевой кислоты в целом проявляют определенную репеллентную активность, причем КОД некоторых из них достигает уровня КОД диметилфталата. Однако существование в этом ряду более активных соединений представляется маловероятным. Аминоэфиры фталевой кислоты не обладают репеллентными свойствами по отношению к блохам и комарам. Вместе с тем, аминоэфиры бензойной кислоты оказались весьма активными по своему отпугивающему действию, что позволяет считать их достаточно перспективной группой для поиска новых эффективных репеллентов.

ЛИТЕРАТУРА

Детье В. Ж. 1959. Репелленты. Современные проблемы энтомологии, т. 1, Л.

Золотарев Е. Х., Калакутская Т. В. 1960. Исследование репеллентов. IX. Диэтилтолуамиды. Вестн. МГУ, № 3.

Золотарев Е. Х., Батаев П. С., Девятова В. И. 1961. Зависимость репеллентности от химического строения ацилированных пиперидинов и гексаметилениминов. Науч. докл. высш. школы, сер. биол., № 4.

Кост А. Н., Феддер М. А., Калакутская Т. В., Буринова Л. И., Золотарев Е. Х. 1960. Исследование репеллентов. III. Инсекторепеллентное действие некоторых эфиров и гликолей. Вестн. МГУ, № 3.

Морига Хироюки, Юда Рехэй. 1961. Продукты реакции монозамещенных фталевых ангидридов с диметиланилидом. J. Chem. Soc. Japan (Industr. Chem. Section), v. 64, N 7.

Потапов А. А. 1968. Ольфактометр 0—33 для испытаний репеллентов на блохах. Мед. паразитол., т. XXXVII, № 1.

Сафьянова. 1963. Результаты полевого испытания некоторых репеллентов в отношении москитов. Зоол. журн., т. XLII, № 3.

Gilbert J. H., Gouck H. K., Smith C. W. 1955. New mosquito repellents. J. Econ. Entomol., v. 48, N 6.

Lonson H. G., Shinner N. A., Maibach H. I., Pairson T. R. 1967. Repellent activity and physical properties of ring-substituted N, N-diethylbenzamides. J. Econ. Entom., v. 60, N 1.

Mc Cabbe E. T. 1954. Insect. repellents. III. N, N-Diethylamides. J. Org. Chem., v. 19.

Cumming A. Ch. 1960. The affinity Constants of amphoteric Electrolytes. Proc. Roy. Soc., A78, N 522.

Поступила 15.IX 1972 г.

REPELLENT PROPERTIES OF CERTAIN PHTHALATES AND BENZOATES FOR MOSQUITOES AND FLEAS

O. V. Viktorov-Nabokov, L. G. Kovalenko, E. M. Skrynik, L. I. Sholudchenko

(The Kiev State University)

Summary

The repellent properties of some phthalic and benzoic acids derivatives are tested on the laboratory cultures of blood-sucking mosquitoes. *Aedes aegypti* and flies *Xenopsilla cheopis*. It is unlikely that among amido phthalates there are repellents more active than dimethyl phthalate. In the series of amino benzoates the compounds are found surpassing dimethyl phthalate by their repellent effect, which makes this group promissing in searching for new repellents.

УДК 595.792.25

О СИНОМИИ ДВУХ ВИДОВ РОДА *TRISSOLCUS* ASHMEAD (HYMENOPTERA, SCELIONIDAE)

С. В. Кононова

(Институт зоологии АН УССР)

Вид *Trissolcus alasmuchae* был описан Ватанабе (Watanabe, 1954) из Японии по материалу, выведенному из яиц щитника *Elasmucha putoni* Scott. В. В. Ряховский (1972) дал описание другого вида *Trissolcus polarica* Rjachovsky, выведенного из яиц березовых щитников *Elasmostethus interstinctus* L. и *Elasmucha betulae* Deg. Изучение типового и коллекционного материалов ЗИН АН СССР, а также собственных сборов дало возможность установить идентичность названных выше видов теленомин и считать *T. polarica* Rjachovsky синонимом *T. elasmuchae* Watanabe.

Морфологические признаки особей, найденных на территории СССР (Украина, Кировская обл., Московская обл., г. Барнаул), в основном соответствуют описанию Ватанабе, за исключением следующих:

T. elasmuchae Watanabe	*T. polarica* Rjachovsky
♀ Лоб над усиками с более сглаженной скульптурой.	♀ Лоб над усиками с более грубой скульптурой.
Скульптура щитика выражена слабее, чем скульптура среднеспинки.	Скульптура щитика почти не отличима от скульптуры среднеспинки.
Ноги янтарно-желтые, тазики желтовато-коричневые.	Бедра бурые, голени и лапки красновато-желтые. Голени посредине слегка затемнены. Вертлуги красновато-желтые. Тазики черные.
♂ Усики грязновато-желтые.	♂ Усики желтовато-коричневые.
Радикула красновато-бурая.	Радикула темно-бурая.
Ноги янтарно-желтые.	Ноги как у самки.

Описывая *T. polarica*, В. В. Ряховский указывает на морфологическую близость вида к *T. pseudoturesis*. Одним из отличий *T. polarica* от *T. pseudoturesis* он считает продольные морщинки в основании среднеспинки. В действительности эти морщинки — характерная особенность обеих форм.

ЛИТЕРАТУРА

Ряховский В. В. 1972. Новый вид яйцеедов из рода *Trissolcus*, паразитирующий в яйцах клопов-щитников (Pentatomidae). В сб.: «Экология вредных и полезных насекомых». Воронеж.

Watanabe B. C. 1954. Discovery of four new species of Telenominae; egg-parasites of Pentatomid and Plataspid Bugs, in Shikoku, Japan (Hymenoptera: Proctotrupoidea). Trans. Shikoku Ent. Soc., v. 4, pars 2.

Поступила 15.III 1974 г.